

CH 568 349



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.²: C 08 K 5/42
D 06 L 3/12
D 21 H 3/80



(19)

CH PATENTSCHRIFT A 5

(11)

568 349

c

(21) Gesuchsnummer: 6874/72
(61) Zusatz zu: 532 106
(62) Teilgesuch von: 4791/69
(22) Anmeldungsdatum: 27.3.1969, 18 h
(33) (32) (31) Priorität:

Patent erteilt: 15.9.1975
(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.10.1975

(54)

Titel:

**Verwendung von neuen Stilben-Derivaten als
optische Aufhellmittel ausserhalb der Textilindustrie**

(73)

Inhaber:

CIBA-GEIGY AG, Basel

(74)

Vertreter:

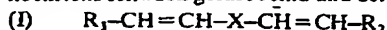
(72)

Erfinder:

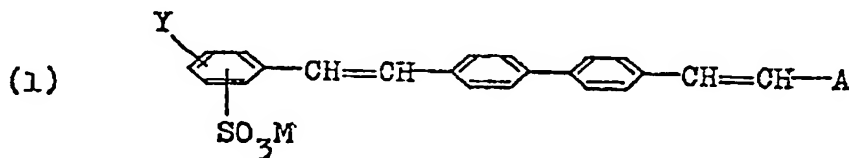
Dr. Kurt Weber, Basel, Dr. Peter Liechti, Binningen,
Dr. Hans Rudolf Meyer und
Dr. Adolf Emil Siegrist, Basel

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Weiterentwicklung des Gegenstandes des Hauptpatentes Nr. 532 106.

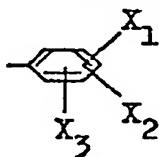
Gegenstand der Erfindung des genannten Hauptpatentes ist die Verwendung von Bis-stilbenverbindungen als optische Aufhellmittel ausserhalb der Textilindustrie, die farblos bis höchstens schwach gefärbt sind und der Formel



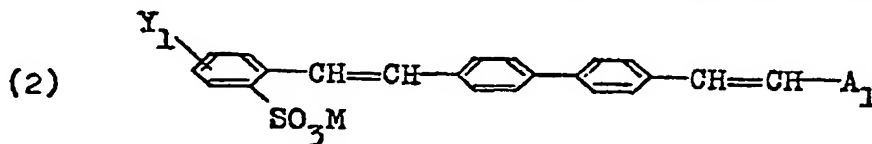
entsprechen, worin X einen in 4- und 4'-Stellung an die =CH-Gruppen gebundenen gegebenenfalls substituierten Diphenylrest, R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthylrest bedeuten, wobei mindestens eines der Ringsysteme R_1 , R_2 und X eine gegebenenfalls funktionell abgewandelte Sulfogruppe, einen durch eine Sulfogruppe substituierten Phenylrest, eine Sulfonylegruppe eine gegebenenfalls funktionell abgewandelte Carboxylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Merkapto- oder eine Methylgruppe enthält.



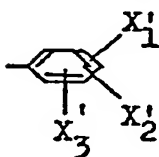
worin A einen α -Naphthyl-
 β -Naphthyl-
4-Diphenylrest oder einen Rest der Formel



darstellt, worin X_1 Wasserstoff, Methyl, tert. Butyl, Halogen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, N,N-Dialkylsulfamyl, Alkoxysulfonyl, Sulfonyl, die Carboxylgruppe sowie deren Salze, Ester oder Amide, X_2 Wasserstoff, Methyl, tert. Butyl, Halogen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und X_3 Wasserstoff, Methyl oder Halogen bedeutet, M ein Kation und Y ein Wasserstoffatom, Halogen, eine 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe oder eine 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkoxygruppe darstellt.



entsprechen, worin A_1 einen α -Naphthyl-
 β -Naphthyl-
4-Diphenylrest oder einen Rest der Formel



darstellt, worin X'_1 Wasserstoff, Methyl, tert. Butyl, Fluor, Chlor, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, N,N-Dialkylsul-

Es wurde nunmehr gefunden, dass eine spezifische Auswahl aus den Verbindungen des Typus gemäss allgemeiner Formel (I) vorteilhafte Eigenschaften aufweist und besondere praktische Bedeutung auf dem genannten Anwendungsgebiet zeigt. Diese ausgewählte Gruppe von Verbindungen ist durch asymmetrische Substitution bezüglich der zentralen Gruppierung



[innerhalb der Formel (I)] charakterisiert, insbesondere durch Anwesenheit nur einer Sulfonsäuregruppe (als Substituent in einer Phenylgruppe) in einem der beiden Reste, welche an die zentrale Gruppierung (II) gebunden sind.

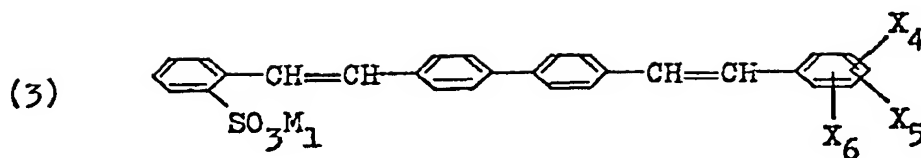
Die erfindungsgemäss zu verwendenden Verbindungen entsprechen demgemäss der Formel

Unter den vorstehend erwähnten funktionellen Derivaten von Carbonsäuren d.h. Salzen, Estern und Amidon sind vor allem die Alkylester mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aralkylester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil (Aryl meist durch Phenyl vertreten) und Phenylester von Bedeutung, während bei den Amidon die unsubstituierte Amidgruppe $-CONH_2$ sowie Mono- und Dialkyl-amide (1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltende), Cycloalkylamide, Amide vom Morpholid-Typus, Phenylalkylamide (1 bis 4 Kohlenstoffatome im Alkylteil) und Anilid-Typen Erwähnung verdienen. Unter den Sulfonen verdienen Phenylsulfon und Alkylsulfone mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe besondere Erwähnung. Als Salze kommen die der Alkalimetalle (z.B. Na, K) und des Ammoniums, Aminsäuren wie z.B. der Alkylamine, Alkanolamine (Triäthanolamin) und Pyridinsalze besonders in Betracht. Gegebenenfalls können auch Erdalkalisalze (z.B. Ca, Ba) verwendet werden.

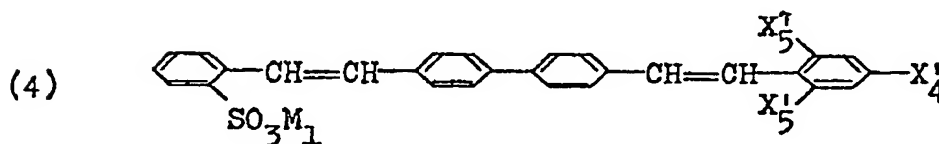
Von bevorzugter Bedeutung sind Verbindungen im Rahmen der Formel (1), welche die Sulfogruppe in o-Position zur Stilbendoppelbindung enthalten und somit der Formel

famyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, Alkoxysulfonyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Sulfonyl, die Carboxylgruppe sowie deren Salze, Ester oder Amide mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, X'_2 Wasserstoff, Methyl, tert. Butyl, Fluor, Chlor, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und X'_3 Wasserstoff, Methyl, Fluor oder Chlor bedeutet, M ein Kation und Y_1 ein Wasserstoffatom, Fluor, Chlor, eine 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe oder eine 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkoxygruppe darstellt.

Praktisch interessante Untergruppen von Verbindungen gemäss Formel (1) entsprechen den Formeln



und

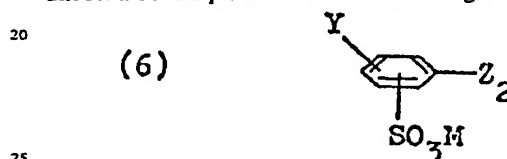


In diesen Formeln bedeuten X_4 Wasserstoff, Methyl, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, N,N-Dialkylsulfamyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen oder Chlor, X_5 Wasserstoff, Methyl, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Chlor, X_6 Wasserstoff oder Methyl, X'_4 Wasserstoff, Methyl, Methoxy, N,N-Dialkylsulfamyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen oder Chlor, ein X'_5 Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Chlor und das andere Wasserstoff, Methyl oder Chlor und M_1 ein Kation aus der Gruppe Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium- oder Aminsäure.

Die Bis-Stilben-Verbindung der Formel (1) und der untergeordneten Formeln können analog an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Im allgemeinen verfährt man so, dass man etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der Formel



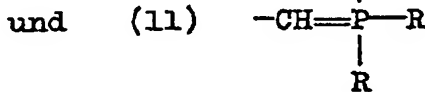
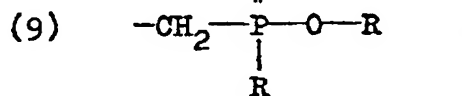
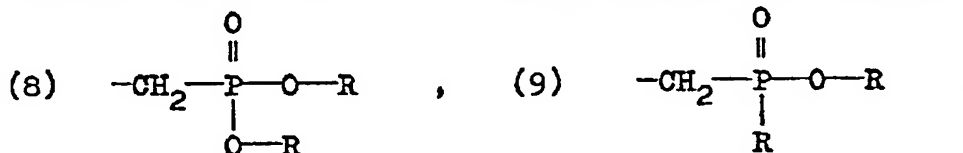
mit etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der Formel



und etwa einem Moläquivalent einer Verbindung der Formel



umsetzt, wobei eines der Symbole Z_1 und Z_2 eine $O=CH-$ Gruppe und das andere eine der Gruppierungen der Formeln

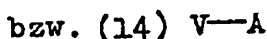
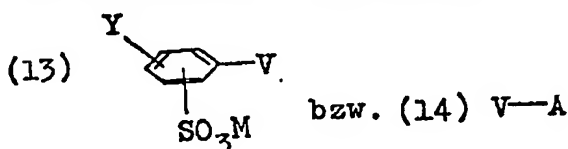


bedeuten, worin R einen gegebenenfalls weitersubstituierten Alkylrest, vorzugsweise einen solchen mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, einen Arylrest, vorzugsweise Phenylrest, einen Cycloalkylrest, vorzugsweise einen Cyclohexylrest oder einen Aralkylrest, vorzugsweise Benzylrest darstellt.

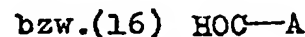
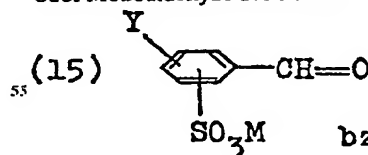
Demgemäß kann man beispielsweise Dialdehyde der Formel



mit monofunktionellen Verbindungen der Formel



oder Monoaldehyde der Formel



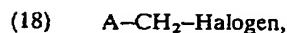
mit bifunktionellen Verbindungen der Formel



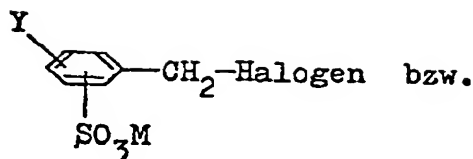
umsetzen, wobei Y, M und A die angegebene Bedeutung haben und V einen der phosphorhaltigen Substituenten der Formeln (8), (9), (10) oder (11) bedeutet.

Die hierbei als Ausgangsstoffe benötigten Phosphorverbindungen der Formeln (13), (14) und (17) können in an sich bekannter Weise erhalten werden, indem man Halogenmethyl-

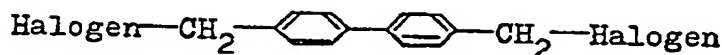
verbindungen, vorzugsweise Chlormethyl- oder Brommethylverbindungen, der Formel



(19)

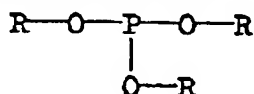


(20)

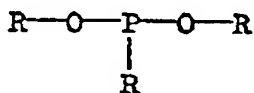


mit Phosphorverbindungen der Formeln

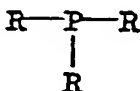
(21)



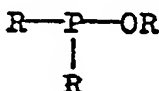
(22)



(23)



(24)

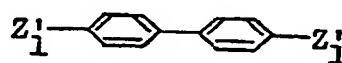


oder

umsetzt. In diesen Formeln hat R die angegebene Bedeutung, wobei an Sauerstoff gebundene Reste R vorzugsweise niedrige Alkylgruppen, unmittelbar an Phosphor gebundene Reste R dagegen vorzugsweise Arylreste wie Benzolreste sind. Die Phosphorverbindung der Formel (10) kann auch durch Umsetzung von Halogenmethylverbindungen, vorzugsweise Chlormethyl- oder Brommethylverbindungen der Formeln (18), (19) oder (20) mit p-Chlordiphenylphosphin und nachträglicher Umsetzung mit einem Alkohol der Formel $R-OH$ (Bedeutung von R wie vorstehend definiert), z.B. mit Methanol bzw. mit Wasser erhalten werden.

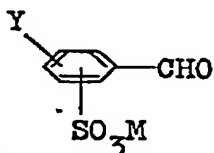
Für die Herstellung von Verbindungen gemäss Formel (2) kommt insbesondere diejenige der vorstehend genannten Verfahrensvarianten in Betracht, gemäss welcher man etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der Formel

(25)

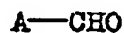


mit je etwa einem Moläquivalent einer Verbindung der Formel

(6)



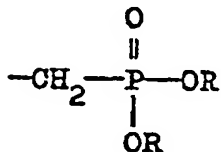
und



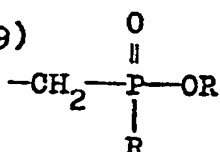
(7)

umsetzt, wobei Y, M und A die vorstehend angegebene Bedeutung haben und Z'_1 eine Gruppierung der Formeln

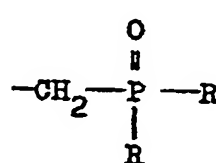
(8)



(9)

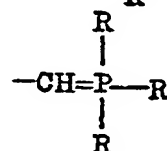


(10)



und

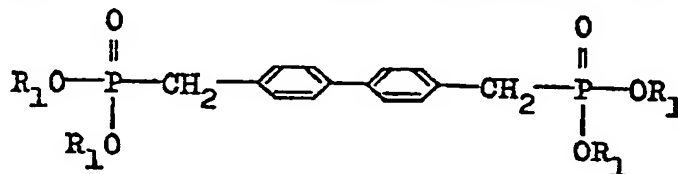
(11)



bedeutet, worin R einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest darstellt.

Eine Variante von besonderer praktischer Bedeutung besteht darin, dass als Diphenylkomponenten gemäss Formel (5) solche verwendet werden, die der Formel

(26)



entsprechen, worin R_1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Man führt das Herstellungsverfahren vorteilhaft in indifferenten Lösungsmitteln durch. Als Beispiele hierfür seien Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Xylol oder Alkohole wie Methanol, Aethanol, Isopropanol, Butanol, Glykole, Glykoläther wie 2-Methoxyäthanol, Hexanole, Cyclohexanol und Cyclooctanol, ferner Aether wie Diisopropyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan sowie Dimethylsulfoxid, Formamid und N-Methylpyrrolidon genannt. Besonders geeignet sind polare organische Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid. Auch in wässriger Lösung lassen sich einige der Umsetzungen durchführen.

Die Temperatur, bei welcher die Umsetzung durchgeführt wird, kann in weiten Grenzen schwanken. Sie wird bestimmt α) durch die Beständigkeit des verwendeten Lösungsmittels gegenüber den Reaktionsteilnehmern, insbesondere gegenüber den stark basischen Alkaliverbindungen,

β) durch die Reaktivität der Kondensationspartner und γ) durch die Wirksamkeit der Kombination Lösungsmittel-Base als Kondensationsmittel.

In der Praxis kommen hiernach im allgemeinen Temperaturen zwischen etwa 10 und 100 °C in Betracht, insbesondere wenn Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel verwendet werden. Der Temperatur-Vorzugsbereich liegt bei 20 bis 60 °C. Es können jedoch unter Umständen auch höhere Temperaturen angewandt werden, wenn dies aus Gründen der Zeitersparnis erwünscht ist, oder ein weniger aktives, dafür aber billigeres Kondensationsmittel eingesetzt werden soll: Grundsätzlich sind somit auch Reaktionstemperaturen im Intervall von 10 bis 180 °C möglich.

Als stark basische Alkaliverbindungen kommen vor allem die Hydroxyde, Amide und Alkoholate (vorzugsweise solche primärer, 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltender Alkohole) der Alkalimetalle in Betracht, wobei aus ökonomischen Gründen solche des Lithiums, Natriums und Kaliums von vorwiegendem Interesse sind. Es können jedoch grundsätzlich und in besonderen Fällen auch Alkalisulfide und -carbonate, Arylalkaliverbindungen wie z. B. Phenyl-lithium, oder stark basische Amine (einschliesslich Ammoniumbasen, z. B. Trialkylammoniumhydroxyde) mit Erfolg verwendet werden.

Nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren werden infolge Konkurrenzreaktion der drei Reaktionspartner primär meist Mischungen aus asymmetrisch substituierten Bis-Stilben-Verbindungen gemäss Formel (1) und den beiden korrespondierenden symmetrisch substituierten Bis-Stilben erhalten. Die Trennung dieser Komponenten kann aufgrund ihres unterschiedlichen Lösungsverhaltens in Wasser erfolgen, indem die wasserunlösliche Verbindung durch Filtration abgetrennt wird. Die im Filtrat verbleibenden wasserlöslichen Verbindungen können dann aufgrund ihrer verschieden grossen Wasserlöslichkeit getrennt werden.

Die neuen optischen Aufheller der eingangs umschriebenen Zusammensetzung besitzen in gelöstem oder feinverteiltem Zustande eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz. Sie können zum optischen Aufhellen der verschiedensten hochmolekularen oder niedermolekularen organischen Materialien bzw. organische Substanzen enthaltenden Materialien ausserhalb der Textilindustrie verwendet werden.

Hierfür seien beispielsweise, ohne dass durch die nachfolgende Aufzählung irgendeine Beschränkung hierauf ausgedrückt werden soll, die folgenden Gruppen von organischen Materialien, soweit eine optische Aufhellung derselben in Betracht kommt, genannt:

I. Synthetische organische hochmolekulare Materialien:

a) Polymerisationsprodukte auf Basis mindestens eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthaltender organischer Verbindungen, d. h. deren homo- oder

Copolymerisate sowie deren Nachbehandlungsprodukte wie beispielsweise Vernetzungs-, Pfropfungs- oder Abbauprodukte, Polymerisat-Verschnitte usw., wofür beispielsweise genannt seien:

Polymerisate auf Basis von α, β -ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere von Acrylverbindungen (wie z. B. Acrylestern, Acrylsäuren, Acrylnitril, Acrylamiden und deren Derivaten oder deren Methacryl-Analoga), von Olefin-Kohlenwasserstoffen (wie z. B. Äthylen, Propylen, Isobutylen, Styrole, Dienen wie besonders Butadien, Isopren, d. h. also auch Kautschuke und kautschukähnliche Polymerisate, ferner sogenannte ABS-Polymerisate), Polymerisate auf Basis von Vinyl- und Vinyliden-Verbindungen (wie z. B. Vinylestern, Vinylchlorid, Vinylsulfonsäure, Vinyläther, Vinylalkohol, Vinylidenchlorid, Vinylcarbazol), von halogenierten Kohlenwasserstoffen (Chloropren, hochhalogenierte Äthylene), von ungesättigten Aldehyden und Ketonen (z. B. Acrolein usw.), von Allylverbindungen usw., Propfpolymerisationsprodukte (z. B. durch Aufpfropfen von Vinylmonomeren), Vernetzungsprodukte (beispielsweise mittels bi- oder multifunktionellen Vernetzern wie Divinylbenzol, multifunktionelle Allylverbindungen oder Bis-Acryl-Verbindungen) oder durch partiellen Abbau (Hydrolyse, Depolymerisation) oder Modifizierung reaktiver Gruppierungen (z. B. Veresterung, Verätherung, Halogenierung, Selbstvernetzung) erhältlich sind,

b) andere Polymerisationsprodukte wie z. B. durch Ringöffnung erhältlich, z. B. Polyamide vom Polycaprolactam-Typ, ferner Formaldehyd-Polymerisate oder Polymere die sowohl über Polyaddition als auch Polykondensation erhältlich sind wie Polyäther, Polythioäther, Polyacetyl, Thioplaste,

c) Polykondensationsprodukte oder Vorkondensate auf Basis bi- oder polyfunktioneller Verbindungen mit kondensationsfähigen Gruppen, deren Homo- und Mischkondensationsprodukte sowie Produkte der Nachbehandlung, wofür beispielsweise genannt seien:

Polyester, gesättigte (z. B. Polyäthylenterephthalat) oder ungesättigte (z. B. Maleinsäure-Dialkohol-Polykondensate sowie deren Vernetzungsprodukte mit anpolymerisierbaren Vinylmonomeren), unverzweigte sowie verzweigte (auch auf Basis höherwertiger Alkohole, wie z. B. Alkydharze);

Polyamide (z. B. Hexamethylendiamin-adipat), Maleinatharze, Melaminharze, Phenolharze (Novolake), Anilinharze, Furanharze, Carbamidharze bzw. auch deren Vorkondensate und analog gebaute Produkte, Polycarbonate, Silikonharze und andere.

d) Polyadditionsprodukte wie Polyurethane (vernetzt und unvernetzt), Epoxidharze.

II. Halbsynthetische organische Materialien wie z. B. Celluloseester bzw. Mischester (Acetat, Propionat), Nitrocellulose, Celluloseäther, regenerierte Cellulose (Viskose, Kupferammoniak-Cellulose) oder deren Nachbehandlungsprodukte, Casein-Kunststoffe.

III. Natürliche organische Materialien animalischen oder vegetabilischen Ursprungs, beispielsweise auf Basis von Cellulose oder Proteinen wie Wolle, Baumwolle, Seide, Bast, Jute, Hanf, Felle und Haare, Leder, Holzmassen in feiner Verteilung, Naturharze (wie Kolophonium, insbesondere Lackharze), ferner Kautschuk, Guttapercha, Balata, sowie deren Nachbehandlungs- und Modifizierungsprodukte (z. B. durch Härtung, Vernetzung oder Pfropfung) Abbau-Produkte (z. B. durch Hydrolyse, Depolymerisation), durch Abwandlung reaktionsfähiger Gruppen erhältliche Produkte (z. B. durch Acylierung, Halogenierung, Vernetzung usw.).

Die in Betracht kommenden organischen Materialien können in den verschiedenartigsten Verarbeitungszuständen (Rohstoffe, Halbfabrikate oder Fertigfabrikate) und Aggregatzuständen vorliegen. Sie können einmal in Form der verschiedenartigsten geformten Gebilde vorliegen, d. h. also z. B.

vorwiegend dreidimensional ausgedehnte Körper wie Blöcke, Platten, Profile, Rohre, Spritzgussformlinge oder verschiedenartigste Werkstücke, Schnitzel oder Granulate, Schaumstoffe; vorwiegend zweidimensional ausgebildete Körper wie Filme, Folien, Lacke, Bänder, Überzüge, Imprägnierungen und Beschichtungen oder vorwiegend eindimensional ausgebildete Körper wie Fäden, Fasern, Flocken, Borsten, Drähte. Die besetzten Materialien können andererseits auch in ungeformten Zuständen in den verschiedenartigsten homogenen und inhomogenen Verteilungsformen und Aggregatzuständen vorliegen, z. B. als Pluver, Lösungen, Emulsionen, Dispersionen, Latices, (Beispiele: Lacklösungen, Polymerisat-Dispersionen), Sole, Gele, Kitte, Pasten, Wachse, Kleb- und Spachtelmassen usw.

Fasermaterialien können beispielsweise als endlose Fäden, Beflockungs-Gebilde sowie als Papiere, Pappen oder Papiermassen usw. vorliegen.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden neuen optischen Aufhellmittel können ferner den Materialien vor oder während deren Verformung zugesetzt bzw. einverleibt werden. So kann man sie beispielsweise bei der Herstellung von Filmen, Folien, Bändern oder Formkörpern der Pressmasse oder Spritzgussmasse heifügen oder vor dem Verspinnen in der Spinnmasse lösen, dispergieren oder anderweitig für eine homogene Feinverteilung sorgen. Die optischen Aufheller können auch den Ausgangssubstanzen, Reaktionsgemischen oder Zwischenprodukten zur Herstellung voll- oder halbsynthetischer organischer Materialien zugesetzt werden, also auch vor oder während der chemischen Umsetzung, beispielsweise bei einer Polykondensation (also auch Vorkondensaten), bei einer Polymerisation (also auch Prepolymeren) oder einer Polyaddition.

Die neuen optischen Aufheller können selbstverständlich auch überall dort eingesetzt werden, wo organische Materialien der oben angedeuteten Art mit anorganischen Materialien in irgendeiner Form kombiniert werden (typische Beispiele: Waschmittel, Weisspigmente in organischen Substanzen).

Die neuen optisch aufhellenden Substanzen zeichnen sich durch besonders gute Hitzebeständigkeit, Lichtechtheit und Migrierbeständigkeit aus.

Die Menge der erfindungsgemäss zu verwendenden neuen optischen Aufheller, bezogen auf das optisch aufzuhellende Material, kann in weiten Grenzen schwanken. Schon mit sehr geringen Mengen, in gewissen Fällen z. B. solchen von 0,001 Gewichtsprozent, kann ein deutlicher und haltbarer Effekt erzielt werden. Es können aber auch Mengen bis zu etwa 0,5 Gewichtsprozent und mehr zur Anwendung gelangen. Für die meisten praktischen Belange sind vorzugsweise Mengen zwischen 0,01 und 0,2 Gewichtsprozent von Interesse.

Die neuen als Aufhellmittel dienenden Verbindungen können beispielsweise auch wie folgt eingesetzt werden:

a) In Mischungen mit Antioxydantien, Lichtschutzmitteln, Hitzestabilisatoren, chemischen Bleichmitteln oder als Zusatz zu Bleichbädern.

b) In Kombination mit Waschmitteln. Die Waschmittel und Aufhellmittel können den zu benützenden Waschbädern getrennt zugefügt werden. Es ist auch vorteilhaft, Waschmittel zu verwenden, die die Aufhellungsmittel beigemischt enthalten. Als Waschmittel eignen sich beispielsweise Seifen, Salze von Sulfonatwaschmitteln, wie z. B. von sulfonierten am 2-Kohlenstoffatom durch höhere Alkylreste substituierten Benzimidazolen, ferner Salze von Monocarbonsäureestern der 4-Sulfophthalsäure mit höheren Fettalkoholen, weiterhin Salze von Fettalkoholsulfonaten, Alkylarylsulfonsäuren oder Kondensa-

tionsprodukten von höheren Fettsäuren mit aliphatischen Oxy- oder Aminosulfonsäuren. Ferner können nicht-ionogene Waschmittel herangezogen werden, z. B. Polyglykoläther, die sich von Äthylenoxyd und höheren Fettalkoholen, Alkylphenolen oder Fettaminen ableiten.

c) In Kombination mit polymeren Trägermaterialien (Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukten), in welche die Aufheller gegebenenfalls neben anderen Substanzen in gelöster oder dispergierter Form eingelagert sind, z. B. bei Beschichtungs-, Imprägnier- oder Bindemitteln (Lösungen, Dispersionen, Emulsionen) für Vliese, Papier, Leder.

d) Als Zusätze zu den verschiedensten industriellen Produkten, um dieselben marktfähiger zu machen oder Nachteile in der Gebrauchsfähigkeit zu vermeiden, z. B. als Zusatz zu Leimen, Klebemitteln, Zahnpasten, Anstrichstoffen usw.

e) In Kombination mit anderen, optisch aufhellend wirkenden Substanzen (z. B. zwecks Nuancen-Veränderung).

f) In Spinnbadpräparationen, d. h. als Zusätze zu Spinnbädern wie sie zur Gleitfähigkeitsverbesserung für die Weiterverarbeitung von Synthese-Fasern verwendet werden.

Die Verbindungen der eingangs angegebenen Formel lassen sich als Scintillatoren, für verschiedene Zwecke photographischer Art, wie für die elektrophotographische Reproduktion oder zur Supersensibilisierung verwenden.

Wird das Aufhellverfahren mit anderen Behandlungs- oder Veredlungsmethoden kombiniert, so erfolgt die kombinierte Behandlung vorteilhaft mit Hilfe entsprechender beständiger Präparate. Solche Präparate sind dadurch charakterisiert, dass sie optisch aufhellende Verbindungen der eingangs angegebenen allgemeinen Formel sowie Dispergiermittel, Waschmittel, Carrier, Farbstoffe, Pigmente oder Appreturmittel enthalten.

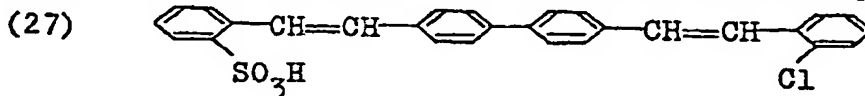
In den nachfolgenden Herstellungsvorschriften und Beispielen sind Teile, soweit nicht anders angegeben, immer Gewichtsteile und Prozente immer Gewichtsprozent. Schmelz- und Siedepunkte sind, sofern nicht anders vermerkt, unkorrigiert.

Herstellungsvorschriften

A) Zu einer gut gerührten Suspension von 49,2 g Kaliumhydroxydpulver (etwa 91 %ig) in 200 ml wasserfreiem Dimethylformamid wird unter Verdrängung der Luft durch Stickstoff eine Mischung von 45,5 g 4,4'-Bis-(diäthoxyphosphonomethyl)-diphenyl, 14,1 g 2-Chlorbenzaldehyd und 21,2 g Natriumsalz der Benzaldehyd-2-sulfonsäure (mit einem Gehalt entsprechend etwa 88 % freier Sulfonsäure) in 150 ml Dimethylformamid eingetragen. Die Temperatur steigt auf 45 °C an und wird durch Eiskühlung bei 40 bis 45 °C gehalten. Dann wird noch während 2 Stunden bei 40 bis 45 °C nachgerührt. Man giesst das Reaktionsgemisch auf 2,5 l destilliertes Wasser von etwa 70 °C. Zur entstandenen, trüben Lösung gibt man etwa 1 kg Eis, wobei die Temperatur der blassgelben Suspension auf etwa 25 °C fällt. Durch Zugabe von 37 %iger Salzsäure wird der pH-Wert der Suspension auf etwa 7 gestellt, noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, abgenutscht und das Produkt mit 23 %iger Natriumchloridlösung gewaschen.

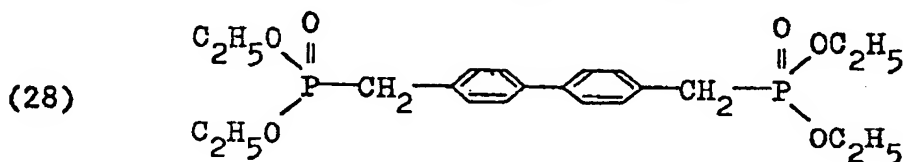
Das Produkt wird in 750 ml Dimethylformamid siedend gelöst, die trübe Lösung klärfiltriert und das Filtrat abgekühlt. Das auskristallisierte Produkt wird durch Filtration entfernt, das klare Filtrat mit 750 ml destilliertem Wasser versetzt, zum Sieden erhitzt, klärfiltriert und das Filtrat abgekühlt. Das auskristallisierte Produkt wird abgenutscht und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 10,6 g der Verbindung der Formel

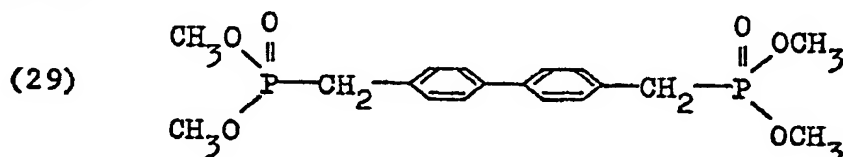


in Form eines Natrium/Kaliumsalz-Gemisches als blassgelbes Kristallpulver.

Zur Herstellung der Verbindung Nr. (27) (vorstehend) kann mit gleich guten Ergebnissen anstelle des vorstehend verwendeten 4,4'-Bis-(diäthoxyphosphonomethyl)-diphenyls auch die äquivalente Menge des 4,4'-Bis-(dimethoxyphosphonomethyl)-diphenyls verwendet werden.

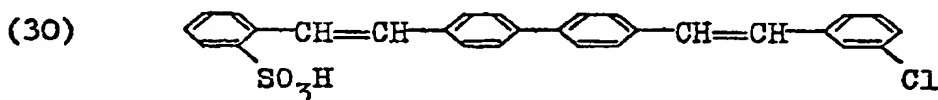


kann durch Reaktion von 4,4'-Bis-chlormethyldiphenyl mit Triäthylphosphit bei etwa 140 °C unter Abspaltung von 2 Mol Äthylchlorid erhalten werden.

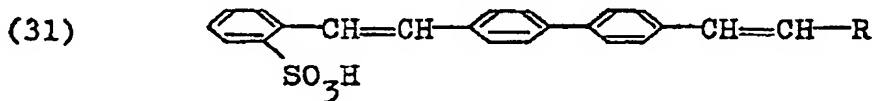


durch Umsetzung von 4,4'-Bis-chlormethyldiphenyl mit Trimethylphosphit bei etwa 115 °C unter Abspaltung von Methylchlorid.

B) Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle von 2-Chlorbenzaldehyd 3-Chlorbenzaldehyd. Die Aufarbeitung des rohen Reaktionsgemisches geschieht wie folgt:



in Form eines Natrium/Kaliumsalz-Gemisches als Blassgelbes Kristallpulver.



in Form von Natrium/Kaliumsalz-Gemischen dargestellt werden. Verfährt man gemäss Beispiel 3, so erhält man die entsprechenden Natriumsalze

Tabelle I

Nr.	R
32	
33	

phonomethyl)-diphenyls verwendet werden. Ebenso gut kann als alkalisches Kondensationsmittel anstelle von Kaliumhydroxid Natriumhydroxid eingesetzt werden. Schliesslich kann anstelle von Dimethylformamid auch Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel verwendet werden.

Das vorgenannte 4,4'-Bis-(diäthoxyphosphonomethyl)-diphenyl der Formel

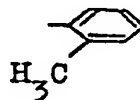
In analoger Weise erhält man das 4,4'-Bis-(dimethoxyphosphonomethyl)-diphenyl der Formel

Der Nutschkuchen wird in einer Mischung von 500 ml Dimethylformamid und 500 ml destilliertem Wasser auf Siedetemperatur erhitzt, die trübe Lösung klärfiltriert, das klare Filtrat mit 5 g Natriumchlorid versetzt, abgekühlt und das auskristallisierte Produkt abfiltriert. Dieses wird in 1 l Äthanol siedend gelöst, klärfiltriert, abgekühlt, durch Filtration isoliert und unter Vakuum bei 100 bis 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 4,8 g der Verbindung der Formel

In ähnlicher Weise wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben, können die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Bis-stilben-Verbindungen der Formel

34



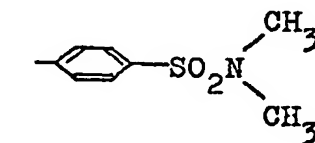
35

36

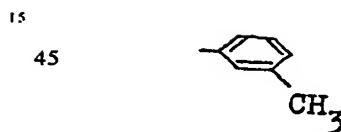
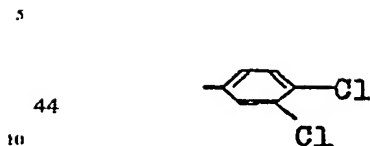
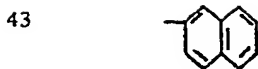
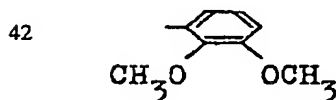
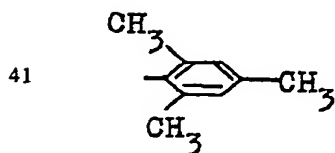
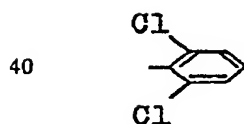
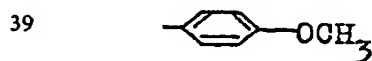
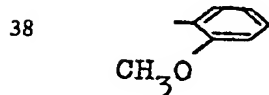
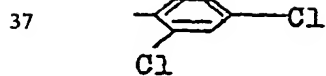
37

38

39



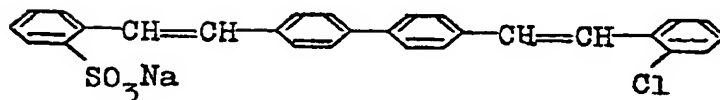
Nr. R



C) 103 g einer methanolischen Natriummethylat-Lösung mit einem Gehalt von 25,2% Natrium-methylat, hergestellt durch Auflösen von Natrium in absolutem Methanol werden unter Vakuum zur Trockene eingedampft. Das so erhaltene Natriummethylatpulver (handelsübliches Na-methylat ist gleichfalls verwendbar) wird unter Rühren von Verdrängung der Luft durch einen Stickstoffstrom in 100 ml Dimethylformamid suspendiert. Hierzu wird eine ca. 60 °C warme Lösung von 79,6 g 4,4'-Bis-(dimethoxyphosphonomethyl)-diphenyl, 42,4 g Natriumsalz der Benzaldehyd-2-sulfonsäure (Gehalt ca. 98%) und 28,7 g 2-Chlor-benzaldehyd in 300 ml Dimethylformamid im Verlauf von ca. 15 Minuten unter gutem Rühren zugetropft. Die Temperatur steigt auf 45 °C an und wird durch Eiskühlung bei 40 bis 45 °C gehalten. Dann wird noch während 2 Stunden bei 40 bis 45 °C gerührt. Man gibt 400 ml Dimethylformamid und 520 ml Wasser zum Reaktionsgemisch, neutralisiert mit wenig konzentrierter Salzsäure, erhitzt zum Sieden, filtriert die trübe Lösung durch eine Drucknutsche und wäscht mit einer siedenden Mischung von 400 ml Dimethylformamid und 260 ml Wasser. Das klare Filtrat wird abgekühlt, das auskristallisierende Produkt abgenutscht und unter Vakuum bei 100 bis 110 °C getrocknet.

Man erhält etwa 41,8 g der Verbindung der Formel

(46)



welche durch Umkristallisation aus Dimethylformamid-Wasser-Gemisch (6:4) weiter gereinigt werden kann.

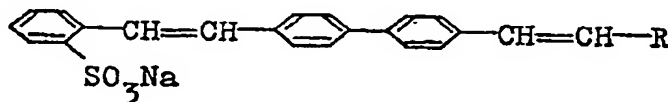
Vorstehende Verfahrensweise kann auch derart abgewandelt werden, dass man das 4,4'-Bis-(dimethoxyphosphonomethyl)-diphenyl, das Natriumsalz der Benzaldehyd-2-sulfonsäure und den 2-Chlorbenzaldehyd in 400 ml Dimethylformamid verlegt und das Natrium-methylat unter Rühren einträgt.

Die Verbindung der Formel (46) kann in an sich bekannter Weise beispielsweise durch Erhitzen in trockenem Chlorbenzol

mit überschüssigem Thionylchlorid und einer katalytischen Menge Dimethylformamid auf ca. 100 °C, in entsprechende Sulfochlorid überführt werden. Daraus kann in an sich bekannter Weise beispielsweise durch Erhitzen in Dimethylformamid das Dimethylammoniumsalz oder durch Erhitzen in Pyridin das Pyridiniumsalz erhalten werden.

In entsprechender Weise können die in der nach folgenden Tabelle aufgeführten Bis-Stilben-Verbindungen der Formel

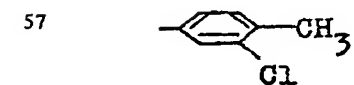
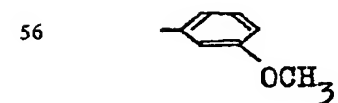
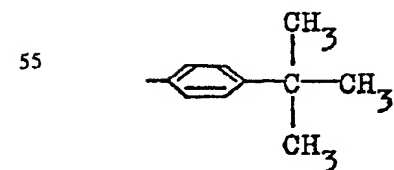
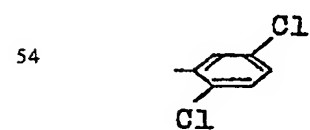
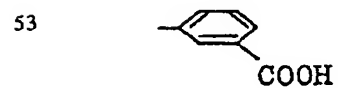
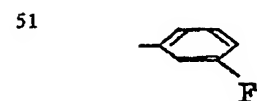
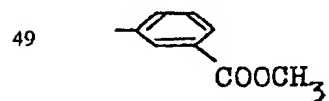
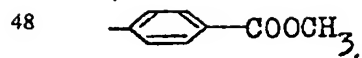
(47)



dargestellt werden.

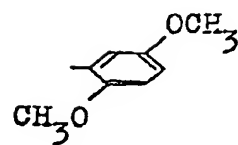
Tabelle II

Nr. R



58

5



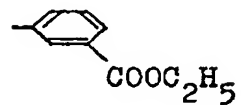
59

10



15

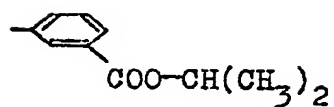
60



20

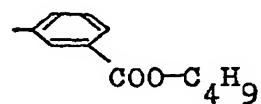
61

25



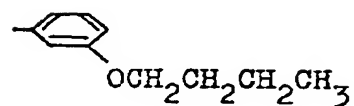
30

62



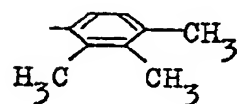
35

63



40

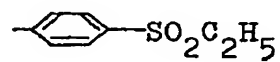
64



45

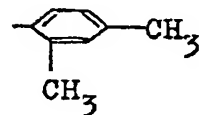
65

50



55

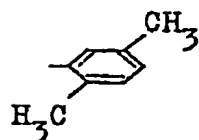
66



60

67

65



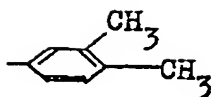
568 349

17

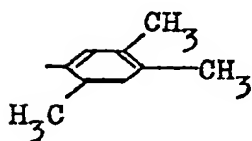
18

Nr. R

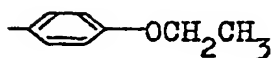
68



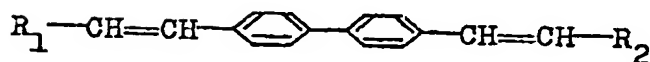
69



70



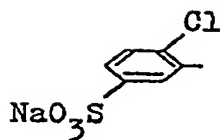
(73)



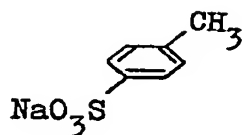
hergestellt werden.

Nr. R₁R₂

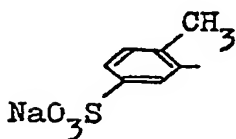
74



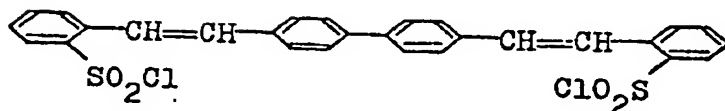
75



76

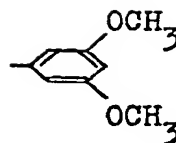


(80)



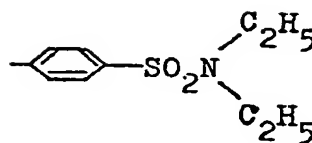
werden in 1500 ml wasserfreiem o-Dichlorbenzol bei 80 °C gelöst. Im Verlauf von 15 Minuten werden 15,6 g einer 28,9%igen wasserfreien, äthanolischen Dimethylaminlösung zuge tropft. Es wird noch eine Stunde bei 75 bis 80 °C nachge-

71



5

10 72



15

In entsprechender Weise können die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Bis-stilbenverbindungen der Formel

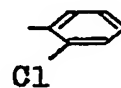
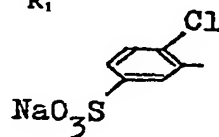
20

hergestellt werden.

Nr.

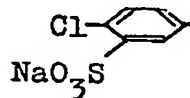
R₁R₂

77



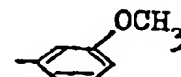
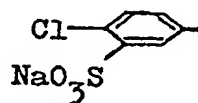
35

78



40

79



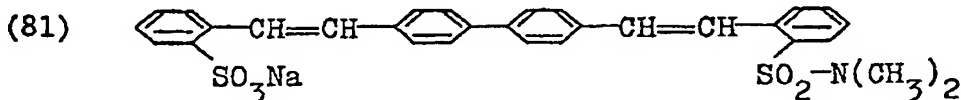
50

Die verwendeten Sulfobenzaldehyde können in an sich bekannter Weise durch Sulfierung der entsprechenden Benzaldehyde mit Oleum mit 66% SO₃-Gehalt erhalten werden. Die Isolierung und Reinigung erfolgt über das Bariumsalz.

D) 55,5 g des Disulfochlorids der Formel

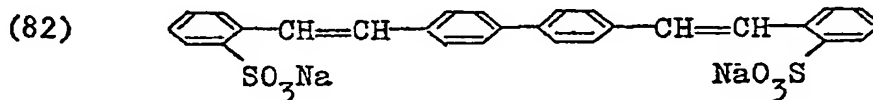
rührt, durch eine Drucknutsche filtriert, das Filtrat gekühlt und das auskristallisierte Produkt abgenutscht. Das abgenutschte Produkt, wird in 500 ml Pyridin 1 Stunde bei Rückflusstemperatur gekocht, die trübe Lösung klärfiltriert, das Filtrat gekühlt

und das auskristallisierte Produkt abgenutscht. Dieses Produkt wird in 200 ml Wasser aufgekocht, mit Natronlauge alkalisch gemacht, mittels einer Drucknutsche klärfiltriert, das Filtrat auf



als gelbes Pulver.

Das Disulfchlorid der Formel (80) wurde aus der Verbindung der Formel

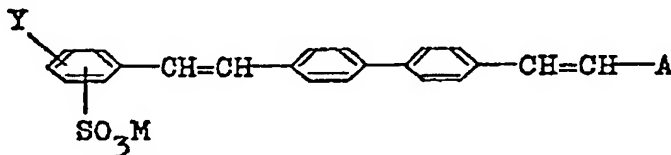


durch Umsetzung mit Thionylchlorid unter Zusatz einer katalytischen Menge Dimethylformamid in wasserfreiem Chlorbenzol bei 95 bis 100 °C erhalten

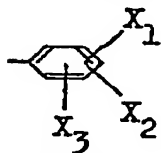
Die Verbindung (82) kann beispielsweise erhalten werden durch Kondensation von 1 Mol 4,4'-Bis-(diäthoxyphosphonomethyl)-diphenyl mit 2 Mol Natriumsalz des 2-Sulfobenzaldehyds in Dimethylformamid in Gegenwart von etwa 8 Mol Kaliumhydroxidpulver (ca. 90%ig).

Beispiel

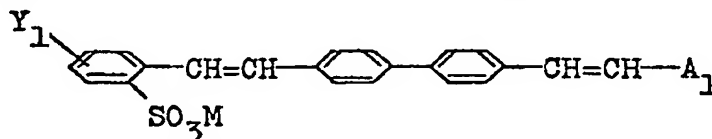
10000 g eines aus Hexamethyldiaminadipat in bekannter Weise hergestellten Polyamides in Schnitzelform werden in 30 g Titandioxyd (Rutil-Modifikation) und 5 g einer der Verbindungen der Formeln (27), (30), (32), (33), (34), (36), (37), (38), (42), (44), (45) oder (56) in einem Rollgefäß während 12 Stunden gemischt. Die so behandelten Schnitzel



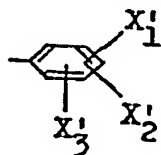
entsprechen, worin A einen α -Naphthyl-, β -Naphthyl-, 4-Diphenylrest oder einen Rest der Formel



darstellt, worin X₁ Wasserstoff, Methyl, tert. Butyl, Halogen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, N,N-Dialkyl-sulfamyl, Alkoxysulfonyl, eine Sulfonylgruppe, die Carboxylgruppe



entsprechen, worin A₁ einen α -Naphthyl-, β -Naphthyl-, 4-Diphenylrest oder einen Rest der Formel



50 °C gekühlt, das auskristallisierte Produkt abgenutscht und unter Vakuum bei 100 bis 110 °C getrocknet.
Man erhält die Verbindung der Formel

werden in einem mit Öl oder Diphenyldampf auf 300 bis 310 °C beheizten Kessel, nach Verdrängung des Luftsauerstoffes durch Wasserdampf geschmolzen und während einer halben Stunde gerührt. Die Schmelze wird hierauf unter Stickstoffdruck von 5 Atü durch eine Spinddüse ausgepresst und das derart gesponnene abgekühlte Filament auf eine Spinnspule aufgewickelt. Die entstandenen Fäden zeigen einen guten Aufhelleffekt.

Verwendet man anstelle eines aus Hexamethyldiaminadipat hergestellten Polyamides ein aus ϵ -Caprolactam hergestelltes Polyamid, so gelangt man zu ähnlich guten Resultaten.

PATENTANSPRUCH

Verwendung von Stilbenverbindungen als optische Aufhellmittel ausserhalb der Textilindustrie, die der Formel

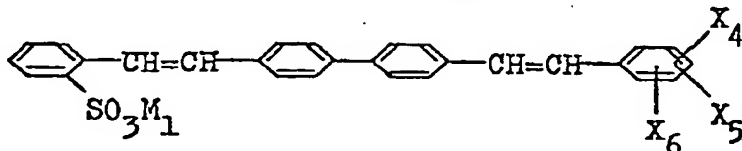
sowie deren Salze, Ester oder Amide, X₂ Wasserstoff, Methyl, tert. Butyl, Halogen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und X₃ Wasserstoff, Methyl oder Halogen bedeutet, M ein Kation und Y Wasserstoff, Halogen, eine 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe oder eine 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkoxygruppe oder eine darstellt.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verwendung gemäss Patentanspruch von Stilbenverbindungen, die der Formel

darstellt, worin X'₁ Wasserstoff, Methyl, tert. Butyl, Fluor, Chlor, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, N,N-Dialkyl-sulfamyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, Alkoxysulfonyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, eine Sulfonylgruppe, die Carboxylgruppe sowie deren Salze, Ester oder Amide mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, X'₂ Wasserstoff, Methyl, tert. Butyl, Fluor, Chlor, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und X'₃ Wasserstoff, Methyl, Fluor oder Chlor bedeutet, M ein Kation und Y₁ Wasserstoff, Fluor, Chlor.

eine 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe oder eine 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkoxygruppe darstellt.

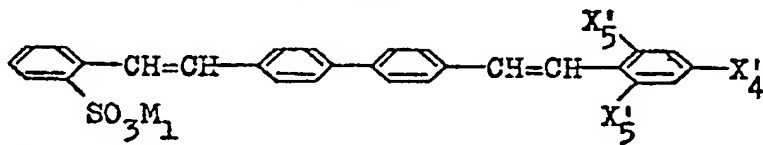


entsprechen, worin X_4 Wasserstoff, Methyl, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, N,N-Dialkylsulfamyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen oder Chlor, X_5 Wasserstoff, Methyl, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Chlor, X_6 Wasserstoff oder Methyl bedeutet und M_1 ein Kation

2. Verwendung gemäss Patentanspruch von Stilbenverbindungen, die der Formel

aus der Gruppe Wasserstoffion, Alkalimetallion, Ammonium- oder Aminsäure darstellt.

3. Verwendung gemäss Patentanspruch von Stilbenverbindungen, die der Formel



entsprechen, worin X'_4 Wasserstoff, Methyl, Methoxy, N,N-Dialkylsulfamyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen oder Chlor, ein X'_5 Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Chlor und das andere Wasserstoff, Methyl oder

Chlor bedeutet und M_1 ein Kation aus der Gruppen Wasserstoffion, Alkalimetallion, Ammonium- oder Aminsäure darstellt.